

DOI: 10.11779/CJGE201401004

氧化铁胶体与黏土矿物的交互作用及其对黏土土性影响

张先伟, 孔令伟

(中国科学院武汉岩土力学研究所岩土力学与工程国家重点实验室, 湖北 武汉 430071)

摘要: 以湛江黏土为研究对象, 采用选择性化学溶解法, 利用浸泡法、改进型渗透仪与柔性壁渗透仪除去土中游离氧化铁、无定形氧化铁和络合铁胶体, 比较分析除去氧化铁胶体前后土的物理与力学性质指标、矿物成分以及结构变化特点, 探讨氧化铁胶体的界面活性、胶结特性及其与黏土矿物的交互作用。结果表明, 湛江黏土的结构强度受黏土矿物——氧化铁胶体的电性引力和镶嵌孔隙的氧化铁胶结状态的控制是导致其具有高灵敏性、强结构性的根本原因。氧化铁胶体对湛江黏土的水稳定性、稠度、黏附性、渗透性、压缩性、灵敏性、结构强度均有重要影响。氧化铁胶体与黏土矿物的交互作用的本质并不是通过改变和破坏矿物晶格结构来改变黏土矿物性质, 而是通过改变土颗粒间的联结状态及粒间力来控制微观结构形态, 进而影响土的基本性质。氧化铁胶体对土性的影响程度与其赋存状态、老化结晶程度、水化程度密切相关, 除了游离氧化铁、无定形态的氧化铁也是构成湛江黏土胶质联结的重要组成部分。

关键词: 湛江黏土; 氧化铁胶体; 黏土矿物; 交互作用; 微观结构

中图分类号: TU442 文献标识码: A 文章编号: 1000-4548(2014)01-0065-10

作者简介: 张先伟(1982-), 男, 黑龙江龙江人, 博士, 助理研究员, 从事特殊土的力学特性研究。E-mail: xwzhang@whrsm.ac.cn。

Interaction between iron oxide colloids and clay minerals and its effect on properties of clay

ZHANG Xian-wei, KONG Ling-wei

(State Key Laboratory of Geomechanics and Geotechnical Engineering, Institute of Rock and Soil Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, China)

Abstract: For Zhanjiang clay, the free iron oxide colloids, amorphous iron oxide colloids and using the selective chemical solution method by immersion, improved permeameters and flexible wall permeameters, chelated iron colloids in it are removed. In this analysis, the physical and mechanical properties, mineral composition and structural changes of Zhanjiang clay are compared before and after removing the iron oxide colloids. The interface activity and cementation characteristics of iron oxide colloids and their interaction with clay minerals are discussed. The results show that Zhanjiang clay has the properties of high sensitivity and strong structure owing to the electrical attraction of clay minerals—iron oxide colloids and their cemented connection in pores. The iron oxide colloids have great effects on the properties of Zhanjiang clay, including water stability, consistency, adhesion, permeability, compressibility, sensitivity and structural strength. The interaction mechanism between the iron oxide colloids and the clay minerals leads to change of the basic properties of clay, which is not achieved by changing or destructing the mineral lattice structure, but by controlling the microstructural morphology by changing the coupling states of soil particles and inter-particle forces. As for the iron oxide colloids, both their effects on the soil properties and the mode of occurrence are closely related. Besides the free iron oxide, the amorphous iron oxide is the other important component of microstructural cemented connection of Zhanjiang clay.

Key words: Zhanjiang clay; iron oxide colloid; clay mineral; interaction; microstructure

0 引言

绝大多数土壤都含有质、量不等的胶体, 其重要性犹如生物中的细胞^[1], 土中含有的胶体氧化物与黏土矿物是其结构中最活跃的重要组成部分, 它们通过金属氧化物及其水合物将黏粒胶结在一起, 其类型、

胶结方式、赋存状态等显著影响土的许多理化性质(如团聚体稳定性提高、黏土分散性减少, 可塑性提高, 收缩性与膨胀性减弱等)^[2], 改善土体的岩土力学性

基金项目: 国家自然科学基金项目(41102200, 51179186)

收稿日期: 2013-04-22

状(如增加强度、减少变形等)^[3-5]。因此,氧化物胶结的微观本质控制着颗粒表面的活性,从而影响土的物理、化学、生物过程与性质,可以说,研究土中胶体的性质是深入了解其土性的理论基础。

土壤胶体的研究起始于土壤与农业学科,近年来,人们开始关注氧化物胶体对土性的影响及其工程应用。周训华等从胶体化学的角度指出游离氧化铁在红黏土中的赋存状态的改变直接导致红黏土其它微结构要素的变化及工程地质性质的变化^[3];孔令伟等则指出游离氧化铁中起胶结作用仅是其中一部分的有效胶结铁 Fe_{eff} , Fe_{eff} 的溶蚀程度可作为评价土体长期稳定性的一个参考指标^[4];程昌炳等通过针铁矿胶结高岭土的电性、磁性和量子化学的研究结果,建立了胶结键在该土中赋存的微观模型,初步揭示了土的宏观力学性质与微观胶结特性的关系^[5]。从以往研究来看,土壤胶体及其表面化学特性在土壤学与界面化学等领域取得长足的发展,并已成为国内外研究的热点与前言内容之一,但尚未引起岩土工作者的足够重视,目前除对个别南方土壤(主要是红土、下蜀土、全风化玄武岩等)^[3-4, 6]中胶结物质做深入探索外,尚未关注与基础设施密切相关的普通黏土,而事实上,天然沉积黏性土尤其是海相黏土一般含有大量的氧化物胶体^[7],而对于氧化物胶体与黏土矿物的交互作用及其对黏土土性,特别是对力学特性的影响机理,至今鲜有文献报道。

研究方法方面,早期的研究者从宏观力学行为表现推测土中各组分的胶结能力和程度,这显然无法从根本对机理进行解释。实验室内模拟合成的(氢)氧化物—黏土矿物复合体是将已生成矿物的简单混合,是否为真正意义上的胶结或包被尚难确定,如合成的针铁矿形貌呈针状,并非天然土中表现出的片状^[8]。以往研究多是通过相关性分析,比较土在添加或去除含铁氧化物前后变化,来判断氧化铁胶体与黏土矿物的交互作用对土性的影响^[9],这为研究提供了一种利用选择性化学溶解法来研究土中胶体特性的方法,然而,该方法的试验对象多为失去结构强度的干燥土粉,其试验结果无法获得氧化物胶结特性对天然结构以及结构强度的影响程度。为此,一些研究者通过配置除胶溶液对原状土样进行渗透或浸泡试验,去除土中部分胶结物质后进行物理、力学试验^[4, 7],但该法仍存在试验周期长,去除效果差等问题。更重要的是,现有文献的结论多为表现现象,缺乏从微观尺度对机理的深入认识,难以从根源上解释氧化铁胶体与黏土矿物交互作用的本质^[10]。

鉴于以上研究现状,在发现湛江组黏土中存在大

量的氧化铁胶体,且其对土的物理、力学性质影响显著的背景下,以此为研究对象,引入胶体化学的相关理论,采用多种土壤化学与细微观测试方法,以氧化铁胶体引起的胶结特性为核心,关注去除胶结物质后土性变化与微结构变化特点,探讨氧化铁胶结物的界面活性及其作用方式,以期从微观尺度与宏观力学表现上探讨天然沉积土的结构强度形成机制。

1 土样的基本性质与实验方法

1.1 试验土样

试验试样取自广东省湛江市霞山区南柳河东南侧,距入海口约1 km处(地理坐标为 $110^{\circ}22'55''\text{N}$, $21^{\circ}09'02''\text{E}$)。利用液压回转式钻机和直径100 mm,长500 mm的敞口薄壁取土器,采用快速静压、低速拔起的方法取样。试验土样为14.0~16.0 m的第四系下更新统湛江组海陆交互相沉积黏性土,简称湛江黏土。

1.2 去除氧化铁胶体的选择性化学溶解法

采用选择性化学溶解法去除土中不同形式的氧化铁胶体^[9]。游离氧化铁 Fe_d 采用DCB法去除;无定形氧化铁 Fe_o 采用酸性草酸铵溶液去除;络合态铁 Fe_c 采用pH 8.5的焦磷酸钠溶液去除。氧化铁胶体的去除方式采用以下3种方式(表1)。

(1) 将干燥土粉与氧化铁胶体去除溶液放于瓷碗中,用保鲜膜密封后放置在密闭的玻璃缸中,浸泡90 d后用蒸馏水反复浸泡和淋洗。

(2) 利用TST-55-2改进型渗透仪,将氧化铁胶体去除溶液作为渗透液,设计一个渗透试验。用尺寸 $\Phi 61.8 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 的环刀切取原状土,将带边环刀置于不带边环刀上以代替常规渗透试验使用的环刀(带边,尺寸为 $\Phi 61.8 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$),放入渗透仪中进行90 d的长期渗透,然后以蒸馏水作为渗透液继续渗透30 d。

(3) 选用PN3230M型柔性壁渗透测试系统进行氧化铁胶体的去除试验。该仪器优势在于,通过设置围压与反压,可使渗透液从试样轴向两端同时浸润试样,较短时间内快速饱和。同时,可方便设定渗透压力差,加快渗透速度,试验操作简便、胶体除去率高。依据美国标准ASTM D5084^[11]和ASTM D5887^[12]以氧化铁胶体去除溶液作为渗透液,渗透围压为100 kPa,反压为75 kPa,反压饱和3 d后,通过提高试样底部压力至90 kPa,在15 kPa的渗透压下渗透液体经过试样从下而上进行氧化铁胶体的溶解渗透,渗透时间为30 d。

上述试验中,浸泡与渗透的时间设计经过多次测试,浸泡法对湛江黏土的各种氧化铁胶体去除率可达

92%以上，渗透法可达85%以上。渗透法去除氧化铁胶体后的试样无需再处理，直接用于压缩试验与无侧限抗压强度试验，减少人为干扰因素，与同步进行的无扰动原状样试验结果比较，可直接获得氧化铁胶体对黏土土性的影响规律。

2 氯化铁胶体对湛江黏土土性的影响

如表2、3所示，湛江黏土粒径小于0.005 mm的黏粒超过70%，含水率超过50%，天然孔隙比较高，但

原状土的无侧限抗压强度可达175 kPa, 结构屈服压力约为500 kPa, 压缩系数 a_{1-2} 低至0.27 MPa⁻¹, 抗剪强度较高, 原状土CU剪切的 $c_{cu}=67.2$ kPa, $\varphi_{cu}=10.20^\circ$ 。该土在结构破坏前后力学性质差异显著, 应力水平超过结构屈服应力后, 力学性能迅速劣化。由此可见, 湛江黏土具有不良物理性质和良好力学特性指标的异常组合, 是一种高灵敏性的强胶结结构性黏性土。

湛江黏土物质化学成分见表4。矿物物相定量分析结果见表5。

表 1 氯化铁胶体去除试验方案

Table 1 Test schemes of removing iron oxide colloids

Table 1 Test Schemes of removing iron oxide colloids				
处理方法	去除物质	样品质量或个数	处理时间(每个样品)	处理后土样的试验用途
浸泡法	Fe _d	300 g	浸泡 90 d, 用蒸馏水反复浸泡和淋洗	比重试验、液塑限试验、颗粒试验、细黏粒含量测试、自由膨胀率试验、附着力试验、化学成分测试、X 衍射矿物成分测试、ZETA 电位试验。
	Fe _o			
	Fe _c			
渗透仪渗透	Fe _d	带边环刀样 4 个, 不带边环刀样 4 个, 样品尺寸 Φ61.8 mm × 20 mm	用渗透液渗透 90 d, 用蒸馏水渗透 30 d	不带边环刀样用于直接剪切试验。
	Fe _d	带边环刀样 2 个、不带边环刀样 2 个, 样品尺寸 Φ61.8 mm × 20 mm	用渗透液渗透 90 d, 用蒸馏水渗透 30 d	带边环刀样用于密度与含水率测试, 根据试验结果计算干密度与孔隙比。不带边环刀样 1 个用于压缩试验, 1 个用于干缩试验。
	Fe _o			
	Fe _c			
柔性壁渗透仪渗透	Fe _d	2 个, 样品尺寸 Φ50 mm × 100 mm	饱和 3 d, 渗透 30 d	每组样品, 1 个用于无侧限抗压试验, 1 个从垂直轴向的中间处切开, 一半用于微型贯入仪贯入试验, 一半用于扫描电镜测试与压汞试验。
	Fe _o			
	Fe _c			

表 2 湛江黏土的物理性质平均值指标

Table 2 Physical indexes of Zhanjiang clay

土样	含水率w/%	密度 $\rho/(g\cdot cm^{-3})$	干密度 $\rho_d/(g\cdot cm^{-3})$	比重 G_s	孔隙比e	液限 $w_l/%$	塑限 $w_p/%$	液性指数 I_L	塑性指数 I_p	活动度 A_d	附着力 F/kPa
原状土	50.04	1.67	1.092	2.682	1.428	64.26	32.25	0.56	32.01	0.82	122.36
去 Fe_d	52.39	1.62	1.063	2.646	1.489	55.60	26.30	0.89	29.30	0.52	64.36
去 Fe_o	54.18	1.63	1.057	2.643	1.500	54.20	26.84	1.00	27.36	0.49	75.69
去 Fe_c	53.00	1.63	1.065	2.655	1.492	58.6	30.36	0.80	28.24	0.49	81.36
土样	渗透系数 $K/(10^{-8} cm\cdot s^{-1})$	自由膨胀率 $\delta_{ef}/\%$	无荷膨胀率 $\delta_e/\%$	50 kPa膨胀率 $\delta_{cp}/\%$	缩限 $w_s/\%$	线缩率 $\delta_s/\%$	颗粒组成/%			细黏粒含量(粒径<0.2 μm)/%	
原状土	7.33	47	2.1	0.30	15.5	14.47	1.7	27.4	31.7	39.2	8.74
去 Fe_d	49.03	58	3.6	0.45	15.12	15.77	1.3	20.7	21.7	56.3	38.62
去 Fe_o	40.60	55	—	—	14.82	16.36	1.9	24.1	8.4	65.6	42.30
去 Fe_c	24.61	51	—	—	15.63	15.55	1.4	25.6	15.9	57.1	36.22

表3 湛江黏土的力学性质指标（平均值）

Table 3 Mechanical indexes of Zhanjiang clay

表4 湛江黏土物质化学成分
Table 4 Chemical compositions of Zhanjiang clay

土样	相对含量 $\omega(B)/\%$										烧失量	合计/%
	SiO ₂	TFe	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅		
原状土	60.13	6.22	18.36	0.85	0.09	0.52	1.43	0.56	2.59	极微量	9.22	99.97
去 Fe _d	64.5	1.52	16.88	1.25	0.2	0.4	1.17	3.71	2.93	极微量	7.63	99.99
去 Fe _o	65.92	1.76	16.39	1.35	0.09	0.12	0.83	2.76	3.1	极微量	7.65	99.97
去 Fe _c	61.8	1.93	15.15	1.66	0.26	0.55	1.94	4.69	3.2	1.66	6.25	99.99
土样	pH 值	有机质 /%	阳离子交换量 (CEC) meq/100 g	易溶盐 /%	中溶盐 /%	难溶盐 /%	总表面积 /($m^2 \cdot g^{-1}$)	外表面积 /($m^2 \cdot g^{-1}$)				
原状土	6.5	0.52	20.44	0.48	0.07	0.07	138	41.36				
去 Fe _d	—	0.32	24.98	0.25	—	—	95.2	12.28				
去 Fe _o	—	0.30	22.69	—	—	—	106.3	18.33				
去 Fe _c	—	0	23.36	—	—	—	102.6	16.34				

表5 矿物物相定量分析结果(全土)

Table 5 Results of quantitative analysis of material phase

土样	矿物相对含量/%								
	Qtz	Ill	Mnt	Kln	Chl-Srp	Kfs	Mn-Cal	Py	Hem
原状土	41.91	18.06	8.17	15.3	5.10	4.04	0.77	3.62	3.02
去 Fe _d	52.3	15.65	7.36	12.03	3.91	5.57	1.89	0.32	0.96
去 Fe _o	51.98	17.9	6.79	12.26	4.8	4.73	0.96	0.22	0.36
去 Fe _c	48.19	16.39	7.75	14.25	5.3	5.6	1.2	0.25	1.05

注: Qtz为石英、Ill为伊利石、Mnt为蒙脱石、Kln为高岭石、Chl-Srp为绿泥石-蛇纹石、Kfs为钾长石、Mn-Cal为锰方解石、Py为黄铁矿、Hem为赤铁矿。

2.1 湛江黏土中氧化铁胶体的存在形式

湛江黏土中游离氧化铝与非晶质态的氧化硅含量较少, 游离氧化铁含量高达4.96%, 多以无定形形式存在。游离氧化硅1.92%, 游离氧化铝0.85%, 无定形铁4.02%, 络合铁0.25%, 游离度79.94, 活化度0.81。以土:去离子水为1:1的比例配比土水悬液经离心分离后得到土壤溶液, 光照光束照射能够呈现明显的丁达尔效应, 表明湛江黏土中有大量土壤胶体存在。分离出的土壤溶液放置一段时间后, 颜色由浅黄色变为黄褐色, 表明土壤胶体中可能含有易氧化的含铁胶体。

经浸泡法去除氧化铁胶体的土样颜色由天然状态下的青灰色、灰绿色变为灰白色, 颗粒充分分散, 稀泥状, 基本无法重塑进行强度试验。用小刀切割无黏连现象, 说明去除氧化铁胶体后土的黏附能力减弱, 该样品风干和105℃烘干后表面干滑透亮, 手感腻滑。

2.2 氧化铁胶体对湛江黏土颗粒成分影响分析

从表2与图1所示的湛江原状黏土的颗粒分析结果可知, 受分散剂影响, 加入分散剂后黏粒(粒径 $d=0.002\sim0.005\text{ mm}$)和胶粒含量($d<0.002\text{ mm}$)含量由60.8%上升至70.9%, 说明原状土中存在的某种化学胶结使一些黏粒与粉粒或黏粒与黏粒结合形成一定抗水性的“假粉粒”。在此基础上进行超声波震动分散

对其颗粒成分组成影响除了在黏粒含量有所增加外, 其他粒组范围的影响并不显著。而除去氧化铁胶体后土粒的分散程度明显提高, 表现为粉粒含量略有减少, 黏粒含量明显减少, 胶粒成分明显增大, $d<0.2\text{ }\mu\text{m}$ 的细黏粒含量增加最显著, 说明氧化铁胶体对土颗粒具有强烈的胶聚作用, 这种作用在粒径 $d<0.005\text{ mm}$ 颗粒组中表现最明显, 这不仅进一步证实了氧化铁胶体的胶结作用, 同时表明了常规分散法得到的颗粒分散尚不是真正的分散系, 其得到的分散系实际上是由更小的颗粒集合体组成。可以认为, 湛江黏土基本上是由微米级的片状黏土颗粒组成。

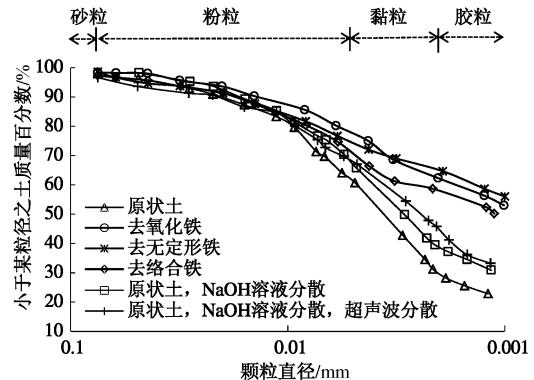


Fig. 1 Grain-size distribution of natural clay and iron oxide colloids-removed clay

2.3 氧化铁胶体对湛江黏土物理特性影响分析

去除氧化铁胶体后, 土的分散程度增大, 密度、干密度、比重、活动性皆有所减小。理论上, 一般细黏粒含量高, 土的液塑限应该较大, 但实测结果表明, 去除氧化铁胶体后土的液限、塑限明显减小, 这意味着氧化铁胶体对土的液塑限有一定贡献。液限指数亦明显减小, 表明氧化铁胶体胶质效果减弱, 土质变软; 塑形指数略有降低, 这是因为去除氧化铁胶体后, 虽然细黏粒含量提高, 但大比表面积的胶体成分减小导致土的塑性状态变化并不显著。如图2所示, 湛江黏土在塑性图位置接近于A线, 为高塑性无机黏土, 去除氧化铁胶体后, 虽仍为高塑性黏土, 但位置向B线靠近。此外, 氧化铁胶体的胶质联结还会抑制了土的膨胀性与收缩性, 去除氧化铁胶体的土样膨胀、收缩性能增强, 表现为自由膨胀率, 线缩率增大(表2)。用去氧化铁胶体溶液进行渗透试验结束后取出环刀样, 发现环刀内土样高度已明显高于环刀, 说明去除氧化铁胶体的过程中, 土样的膨胀性增强, 体积增大, 这也导致渗透后土样的孔隙比增加。

本文设计的去铁渗透试验可认为是液—固界面进行的多向化学反应过程, 该过程包括处理溶液向土样的孔隙的渗透, 同时试剂被土粒表面吸附并引起的化学反应, 并土粒表面生成的反应产物溶解并向溶液扩散。图3记录了利用柔性壁渗透仪的去氧化铁胶体渗透试验过程中渗透系数的变化情况, 可见, 氧化铁胶体逐渐溶蚀减少的过程导致土体渗透性逐渐增大的过程。发现试验中期, 渗透系数有明显波动现象, 而在以蒸馏水为渗透液的渗透试验中没有出现, 这不应是溶液的冲蚀作用导致的, 我们猜测随着氧化铁胶质成分的减小, 土粒的联结力减小会导致土颗粒排列重组, 微观结构发生重塑以适应液体流动通道变更, 造成液体流速不稳定。

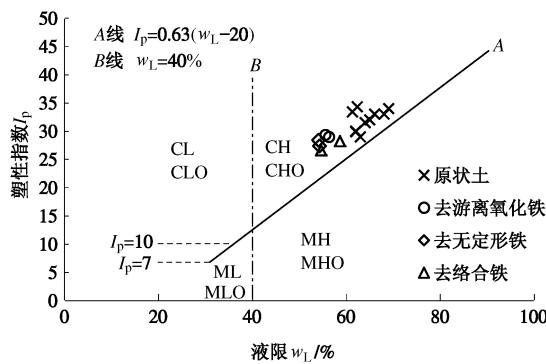


图2 原状土与去氧化铁胶体土的塑性图分类

Fig. 2 Plasticity chart of natural clay and iron oxide colloids-removed clay

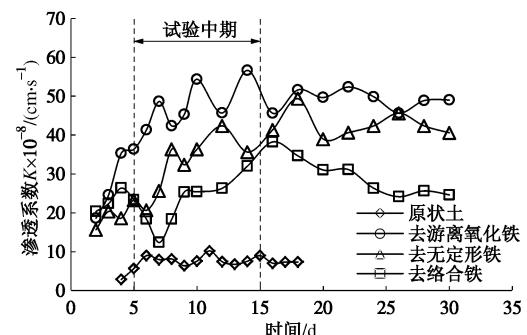


图3 去氧化铁胶体的湛江黏土的渗透系数变化曲线

Fig. 3 Curves of permeability coefficient of iron oxide colloids-removed clay

2.4 氧化铁胶体对湛江黏土力学特性影响分析

氧化铁胶体对湛江黏土物理性质的显著影响的同时必然影响着其力学特性。最明显的表现是去除氧化铁胶体后土体的强度明显降低, 黏聚力 c_d 值是仅是原状土 c_d 的 31%, 无侧限抗压强度 q_u 减小了 46%~65% (见图 4)。利用袖珍贯入仪测得原状土贯入阻力为 1.34 MPa, 而去除氧化铁胶体后土体的贯入阻力减小了一个数量级, 去除游离氧化铁的土样贯入阻力仅为 0.16 MPa, 这表明氧化铁胶体导致的胶质联结对湛江黏土的结构强度具有重要贡献。这也直接导致破坏氧化铁胶质联结后, 湛江黏土的结构屈服压力由 500 kPa 降至 290~350 kPa (见图 5)。结构强度的减损也使得土的压缩性增大, 表现在表 3 中压缩系数 a_{1-2} 明显增大, 图 5 中去除氧化铁胶体的土样孔隙比大于天然孔隙比, 但压缩曲线位于原状土压缩曲线下。此外, 氧化铁胶体是使湛江黏土具有高灵敏性的主要原因, 去除胶体成分后, 土的灵敏度有所降低。

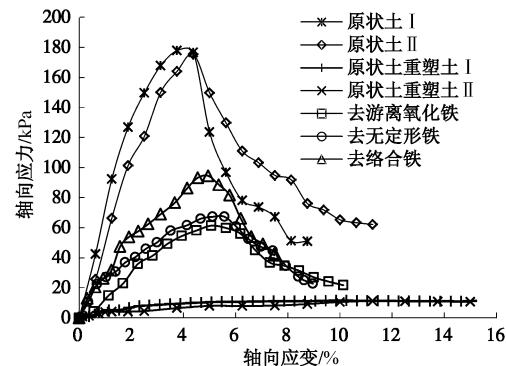


图4 原状土与去氧化铁胶体土的无侧限抗压强度试验曲线

Fig. 4 Curves of unconfined compression strength tests on natural clay and iron oxide colloids-removed clay

3 氧化铁胶体与黏土矿物交换作用机理

3.1 氧化铁胶体与黏土矿物的交互作用

土的固相主要由矿物颗粒和胶结物组成，两者在土中占有的体积决定着土体孔隙的大小，其赋存状态以及交互作用又决定着颗粒接触方式及土的结构强度。因此，胶体与矿物颗粒的交互反应引起的物理、化学行为在相当大的程度上影响着土体的力学性质与工程特性。一般而言，土壤胶体对土壤性质的影响主要体现在，胶体的表面化学性质，如大比表面积、强吸附性、电动性质等；胶体的赋存形态对土的结构形态的影响，如胶质联结等。下面氧化铁胶体与黏土矿物交換作用及其对土性的影响亦从这两个方面展开。

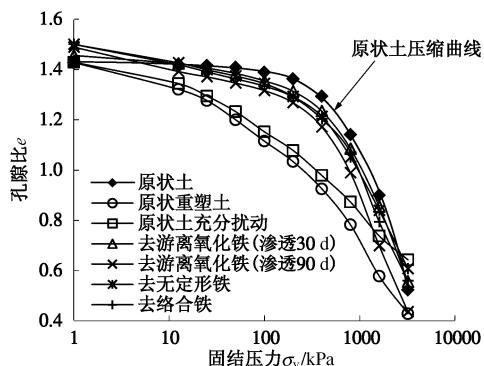


图 5 原状土与去氧化铁胶体土的压缩曲线

Fig. 5 Compression curves of natural clay and iron oxide colloids-removed clay

从表 5 与图 6 对去除氧化铁胶体前后的土中矿物分析可知，去除氧化铁胶体后土中没有发现新的矿物成分生成与消失，只是相对含量发生变化，表现为含铁矿物黄铁矿与赤铁矿相对含量明显减少，黏土矿物的含量也相对减小，而原生矿物石英与长石的相对含量有所增加，这从图 6 展示的 X 射线衍射图谱中可以看到，去除氧化铁胶体后 X 射线衍射图谱特征整体变化不大，仅是一些黏土矿物的衍射强度变弱，而石英的衍射强度增强。

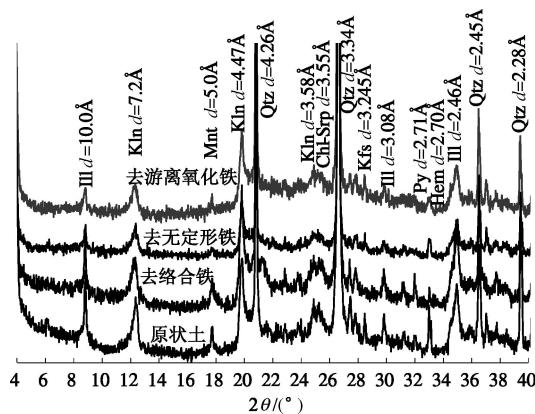


图 6 湛江黏土与去氧化铁胶体土 X 射线衍射图谱

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of natural clay and iron oxide colloids-removed clay

从图 6 可以看到，去除氧化铁胶体除了在大衍射角范围会新增石英衍射峰，其它矿物的晶面间距没有发生明显变化，说明氧化铁胶体并不会对矿物本性带来明显影响。而去除氧化铁胶体前后 X 射线衍射峰形态变化相对明显，主要表现为相对于原状土，去除氧化铁后土样的衍射峰面积增大，石英衍射峰强度增大，黏土矿物衍射峰强度减弱。不考虑衍射仪与衍射环境影响，上述试验结果可解释为由于氧化铁胶体对微观结构因素的贡献远大于对黏土矿物变异因素，在酸性环境下，氧化铁胶体带正电荷，吸附带负电荷的黏土矿物，通过胶质联结使片状黏土矿物颗粒与石英颗粒黏结构成结构单元体，除去胶体成分后结构系统遭到破坏，黏土矿物对石英颗粒的掩蔽作用减弱，造成 X 射线衍射结果中石英相对含量提高。

3.2 氧化铁胶体的化学特性对土性的影响机理

土壤胶体学中对氧化铁胶体去除方法研究较为成熟，本文涉及的相关试验选取依循操作简单，去除率高，且不易给土样带来新物质的原则。由于除 Fe_d 、 Fe_o 、 Fe_c 的溶液普遍含有 Na^+ 成分，土样处理完毕后虽经蒸馏水充分淋洗以除去溶液中的新物质，但仍会造成表 4 中除氧化铁胶体后土的 Na^+ 普遍偏高；同时，氧化铁胶体的去除过程中需人为控制溶液的 pH 以达到较好的去除效果，如去除无定形氧化铁需在酸性环境 ($\text{pH} 3.0 \sim 3.2$) 下，这必然造成 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等元素的溶解。但鉴于受溶液成分影响的是 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 这些土中微量元素，认为表 4 所示的土化学分析结果可真实表征去除氧化铁胶体后土的元素构成。去除氧化铁胶体后，土中氧化铁的成分明显减少，含铝氧化物也有所损失，氧化硅的相对含量有所升高。

黏土力学性质、渗透性以及流变性等与颗粒的比表面积及表面电荷性质和密度密切相关^[14]。氧化铁胶体去除后，细黏粒含量明显增多，比表面积应有显著提高，但实测结果却与之相反（见表 4），这是因为湛江黏土中的胶体不是以薄膜的形式存在，而是以极细的粒状分布在片状黏土矿物颗粒的表面或在颗粒之间起着胶结作用，有些晶质形态的氧化铁甚至独自形成粒团、块，同时胶体普遍具有较大的比表面积，当这些氧化物被除去，失去的表面积不足以被细黏粒的相对增加带来的表面积补偿，造成土颗粒内、外表面积都减小。同时还发现与此结论相驳的是去除氧化铁胶体后，湛江黏土的阳离子交换量有所增加，这可用图 7 很好的阐述。湛江黏土最基本单元体——扁平状黏土矿物颗粒表面带负电荷，通常情况下被带正电荷的可交换阳离子所平衡，当土壤溶液 pH 值小于相应氧化物的等 pH 值时，处于酸性环境下，黏土矿物表面也吸附着带正电荷的氧化铁、铝胶体及非晶质的氧化硅^[4]，

这些含水凝胶和弱晶态物质以“桥接”的形式集中结构单元接触处, 这也导致黏土矿物颗粒的联结位置有部分可交换阳离子被掩蔽, 一旦它们被除去后, 颗粒接触处的结构由封闭式变为开放式, 这部分位置的阳离子被释放, 造成可交换阳离子含量升高。

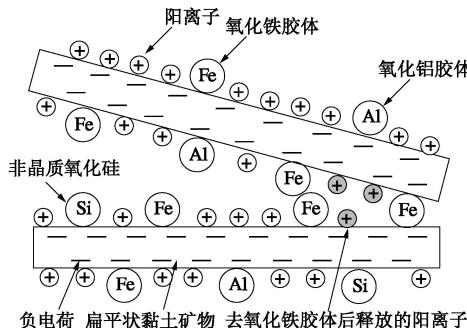


图7 去氧化铁胶体后表面积和离子交换量变化图

Fig. 7 Change of specific surface area and ion exchange capacity after removing iron oxide colloids

ZETA电位(动电电位)是胶体双电层滑动面上的电位, 它与胶体颗粒表面的电荷状况密切相关^[1]。从ZETA电位测试结果(图8)可以看到湛江黏土在所测pH范围内为负值, 且随pH升高呈线性下降, 证明了黏土矿物颗粒表面带净负电荷。去除游离氧化铁后, 带有正电荷的氧化铁减少, 同时一些被氧化铁胶体物理掩蔽的黏土颗粒表面负电荷被释放, 颗粒表面有效负电荷升高, 混合体系的ZETA电位向负值方向移动, 导致离子交换量升高。

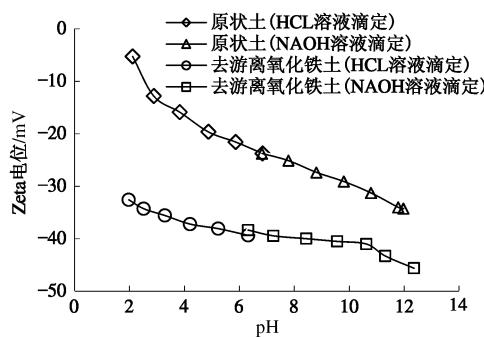


图8 原状土与去氧化铁胶体土的pH-Zeta电位图

Fig. 8 Zeta potentials of natural clay and iron oxide colloids-removed clay

3.3 氧化铁胶体联结对黏土微观结构形态的影响

图9(a)与9(b)所示的SEM图片显示湛江黏土的结构单元实际上是以许多单片堆叠而成的片堆颗粒单元, 粒状碎屑矿物和少量单片黏土矿物颗粒构成, 而扁平状的片堆以及单片间又以边-面、边-边为主、少量面-面接触的形式构成定向性无序的开放式絮凝结构, 这使得湛江黏土在具有较大孔隙比的同时具有强灵敏性, 一旦外力超过土粒间力土体会发生脆性破

坏。

除 Fe_d 、 Fe_o 、 Fe_c 后湛江黏土的微观结构形态基本一致, 表现为片堆颗粒单元的胶质联结破坏, 散开的片状单元颗粒在静电引力、范德华力、流体的毛细力等粒间诸力影响下偏转、移位、吸附、聚集形成新的粒状结构为主、片状结构体系为辅的, 以点-面、边-面、边-边联结的, 结构联结力较弱的散粒-蜂窝和散粒-絮凝结构。

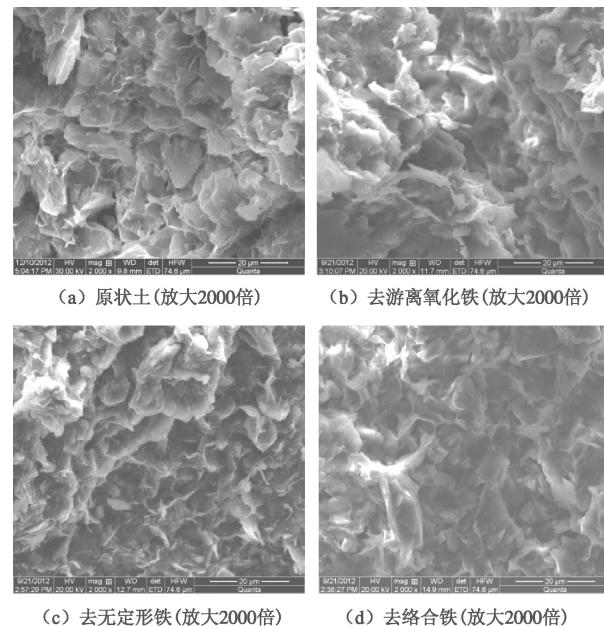


图9 原状土与去氧化铁胶体土样的电镜照片

Fig. 9 SEM photos of natural clay and iron oxide colloids-removed clay

为了更准确的确定各类黏土矿物特征微观形态和元素组分, 更直观观察矿物元素分布的空间状况, 对去除游离氧化铁前后的土样进行EDS测试。能谱测试时先放大1000倍寻找土的典型断面, 分析采集整体区域(定义为I区)元素, 然后在I区中寻找结构单元接触点较多的微区(定义为II区), 扩大倍数采集(放大5000倍)。这种分区测试方法主要是对决定结构形态的结构单元接触点的胶结物进行元素微区定量与元素分布状态进行分析。能谱分析结果与土化学分析及X衍射矿物成分测试结果基本吻合(图10), 原状土的II区较I区, Fe含量明显增大, Al含量略有增大, Si含量有所减小, 说明Fe与Al元素是结构接触处胶体联结的主要成分。去除游离氧化铁后, 土中Fe的含量明显减少, 且I区与II区中Fe的含量几乎不变, 说明土中剩余的微量铁已不是构成颗粒联结的胶结物质。这些微量铁可能是DCB法提取不完全遗留下的老化程度较高的晶质铁。

湛江原状土与去氧化铁胶体土微区成分能谱分析结果见表6。

表 6 湛江原状土与去氧化铁胶体土微区成分能谱分析结果

Table 6 Results of EDS tests on natural clay and iron oxide colloids-removed clay

(%)

元素	原状土				去游离氧化铁土			
	重量百分比		原子百分比		重量百分比		原子百分比	
	×1000	×5000	×1000	×5000	×2000	×10000	×2000	×10000
C	0	0	0	0	0	3.7	0	6.03
O	57.17	53.27	72.55	70.64	58.31	54.18	72.7	66.27
Na	0.49	0.56	0.42	0.52	0.4	0.57	0.35	0.49
Mg	0.49	0.76	0.4	0.66	0.61	0.59	0.5	0.48
Al	8.56	10.38	6.44	8.16	9.8	11.18	7.24	8.11
Si	22.86	19.22	16.52	14.52	24.64	24.44	17.5	17.03
S	0.52	0	0.31	0	0	0	0	0
K	2.27	2.92	1.16	1.58	1.83	1.98	0.93	0.99
Ca	0.15	0	0.1	0	0	0	0	0
Ti	0.31	0.9	0.3	0.4	0.57	0.4	0.24	0.16
Fe	4.06	7.89	1.47	3.0	0.6	0.59	0.21	0.21
Pd	0.65	0.83	0.1	0.17	0.63	0	0.06	0
Au	2.46	3.26	0.24	0.35	2.62	2.37	0.27	0.24

表 7 原状土、重塑土、去氧化铁胶体土孔隙分布

Table 7 Pore sizes and volumes of natural clay, iron oxide colloids-removed clay and reconstituted clay

土样	总孔隙体积/(cm ³ ·g ⁻¹)	孔隙体积/(cm ³ ·g ⁻¹)(孔隙组体积占总孔隙体积百分含量/%)			
		d>10 μm	1 μm<d<10 μm	0.1 μm<d<1 μm	d<0.1 μm
原状土	0.4386	0.0424 (9.67)	0.0244 (5.56)	0.2168 (49.43)	0.155 (35.34)
重塑土	0.5341	0.168 (31.45)	0.0996 (18.65)	0.1968 (36.85)	0.0697 (13.05)
去 Fe _d	0.342	0.0788 (23.04)	0.0072 (2.1)	0.118 (34.50)	0.138 (40.35)
去 Fe _o	0.318	0.0612 (19.25)	0.0084 (2.64)	0.1444 (45.41)	0.104 (32.7)
去 Fe _c	0.320	0.0622 (19.44)	0.0068 (2.13)	0.131 (40.94)	0.12 (37.5)

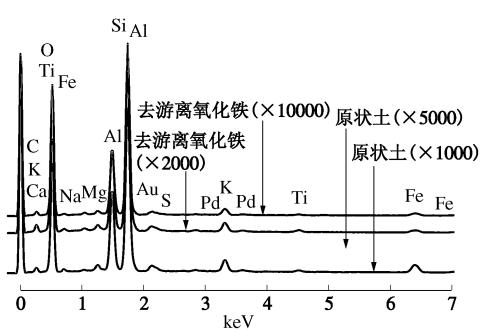


图 10 湛江原状土去氧化铁胶体土样能谱

Fig. 10 EDS spectra of natural clay and iron oxide colloids-removed clay

孔隙变形的产生与颗粒的变形和结构联结的变形密切相关。湛江原状黏土多为粒间架空孔隙以及少量的孤立孔隙，片堆组成的颗粒单元体内还可能有一些

密闭孔隙，孔隙连通性较差。从图11与表7所示的压汞试验分析结果可知，湛江黏土孔径分布曲线呈单峰分布，在1.0~0.1 μm的孔隙组占有绝对优势，这一区间的孔隙体积占总孔隙体积的50%左右，d<0.1 μm的孔隙组为体积占总孔隙体积的35%左右。去除氧化铁胶体后，孔径分布曲线呈双峰分布，优势峰对应孔径向小孔隙偏移，取而代之的是1 μm<d<10 μm的中孔隙明显减少，d>10 μm的大孔隙明显增多。

利用手搓重塑和化学去除土壤胶体的方法都可对土的结构产生破坏，但这两种方法对土的孔隙结构的影响机理是不同的。手搓重塑破坏了天然沉积形成的架空孔隙和孤立孔隙，取而代之的重塑形成的架空孔隙与大体积的粒团间孔隙，而由单片黏土矿物颗粒胶结构构成的片堆单元体的胶质联结牢固性较强，一般的揉捏作用不能使其变形破坏，除去胶结物质后，原

有的结构形态被破坏, 同时, 片堆单元体内的片状颗粒间孔隙释放, 导致图11(a)中去除氧化铁胶体后孔隙分布的优势峰向小孔隙偏移。此时土中孔隙可能存在片状颗粒堆叠孔隙、新形成的粒团间孔隙、以及溶液冲蚀导致的联通孔隙。由此, 可认为氧化铁胶体对湛江黏土微观孔隙的作用影响主要体现在 $d < 0.1 \mu\text{m}$ 的这部分孔隙。

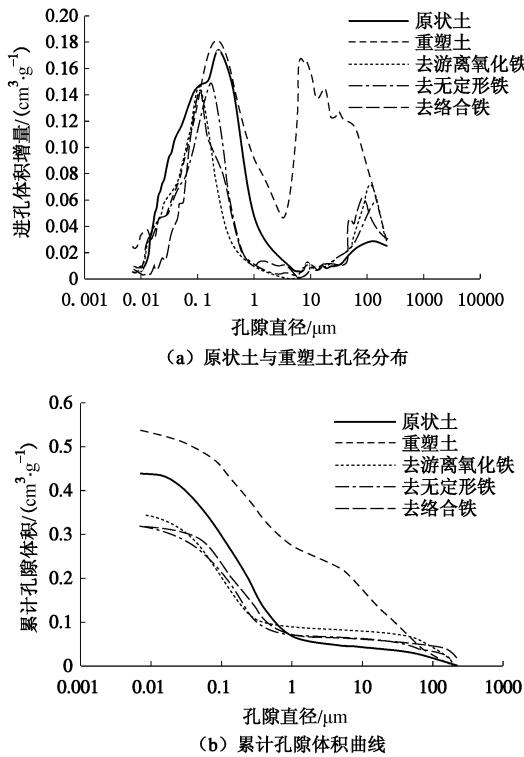


图 11 原状土与去氧化铁胶体土的孔径分布曲线

Fig. 11 Pore-size distribution curves of natural clay and iron oxide colloids-removed clay

4 讨 论

以上试验结果皆显现氧化铁胶体对湛江黏土结构强度的贡献与作用, 对比去除氧化铁胶体前后土的物质成分、微观结构、宏观力学行为变异的效果, 我们可以推知湛江黏土的结构强度受黏土矿物——氧化铁胶体的电性引力和镶嵌孔隙的氧化铁胶结状态的控制是导致其具有高灵敏性、强结构性的重要原因。氧化铁胶体与黏土矿物的交互作用可能包括在低pH条件下, 带正电荷的游离氧化铁胶体与带负电荷的黏土矿物板面相互吸引而联结; 地质沉积过程中游离氧化铁胶体还可能与黏土矿物表面上裸露的羟基脱水缩合。土的基本性质除了受黏土矿物特性与组成影响之外, 更重要的是作为一种决定黏性土结构的物理化学联结特征的重要因素来影响土的性质。相对于通过改变或破坏矿物晶格结构进而改变黏土矿物性质, 通过改变

土颗粒间的联结状态及粒间力来控制微观结构形态, 进而影响土的物理、力学行为表现对土性的影响贡献更大。

以往岩土工程中对土性研究主要考虑外力作用下的物理过程, 较少涉及环境化学因素对土体的长期作用。如酸雨、被化学因素污染的地表水和地下水均会对土体中的胶结物发生不同程度的化学变化, 破坏土的天然结构状态进而造成力学性质劣化。采用基于传统土性分析的土力学原理与方法已无法应对因环境变化引起的地质灾害、工程灾害的预防、控制与治理提出的挑战。笔者认为, 鉴于环境岩土工程问题的复杂性, 应采用跨学科的研究手段, 引入土壤胶体与化学动力学等学科的研究方法, 深刻认识土性对微观结构的依赖性, 而微观结构对环境因素具有强烈的敏感性这一基本观点, 从宏观力学行为与微观结构状态两个层次入手, 有望成为环境岩土工程科学的研究的突破口与理论发展的生长点。

5 结 论

(1) 利用选择性化学溶解法并设计渗透试验, 比较去除氧化铁胶体前后湛江黏土的物理、力学性质指标, 结果表明, 去除氧化铁胶体后, 土的分散程度增大、密度、比重、活动度、对金属的附着力皆有所减小, 渗透系数增大; 液限、塑限明显降低; 结构强度以及灵敏度明显降低, 压缩性增大。

(2) 湛江黏土是由许多单片堆叠的片堆颗粒单元构成的开放式絮凝结构, 游离氧化铁以粒状分布在片状矿物颗粒表面或在颗粒间起着胶结作用, 氧化铁胶质联结破坏后, 黏土矿物组成并未有较大变异, 土颗粒的比表面积减小, 交换阳离子含量增大, ZETA电位升高。

(3) 氧化铁胶体与黏土矿物的交互作用的本质并不是通过改变或破坏矿物晶格结构进而改变黏土矿物性质, 而是通过改变土颗粒间的联结状态及粒间力来控制微观结构形态, 进而影响土的物理、力学行为表现。氧化铁胶体对微结构的影响体现在 $d < 0.005 \text{ mm}$ 的颗粒和 $d < 0.1 \mu\text{m}$ 的孔隙上。

(4) 并不是所有氧化铁都起着胶结作用, 这与胶体的类型、赋存状态、老化结晶程度、水化程度有关; 无定形氧化铁胶体也是构成黏土胶质联结的重要物质; 较少含量的络合铁胶体对土性影响却很显著, 其作用机理仍需进一步探索。

(5) 土的基本性质对微观结构具有依赖性, 微观结构对环境因素具有的敏感性, 因此, 进行土体长期力学性能评价时必须考虑环境化学因素对其微观结

构的长期作用的影响。

参考文献:

- [1] 熊毅. 土壤胶体: III 土壤胶体的性质[M]. 北京: 科学出版社, 1990. (XIONG Yi. Soil colloids: III The nature of the soil colloids[M]. Beijing: Science Press, 1990. (in Chinese))
- [2] ARIAS M, BARRAL M T, DIAZ-FIEROS F. Effects of iron and aluminium oxides on the colloidal and surface properties of kaolin[J]. Clay and Clay Minerals, 1995, **43**(4): 406 – 416.
- [3] 周训华, 廖义玲. 红黏土颗粒之间结构连结的胶体化学特征[J]. 贵州工业大学学报(自然科学版), 2004, **33**(1): 26 – 29. (ZHOU Xun-hua, LIAO Yi-ling. Collochemistry character of the structure connection among red clay mineral grain[J]. Journal of Guizhou University of Technology (Natural Science Edition), 2004, **33**(1): 26 – 29. (in Chinese))
- [4] 孔令伟, 罗鸿禧, 袁建新. 红黏土有效胶结特征的初步研究[J]. 岩土工程学报, 1995, **17**(5): 2 – 47. (KONG Ling-wei, LUO Hong-xi, YUAN Jian-xin. Preliminary study on the effective cementation characteristics of the red clay[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 1995, **17**(5): 2 – 47. (in Chinese))
- [5] 程昌炳, 陈琼, 刘少军, 等. 土中胶结强度的微观研究[J]. 华中农业大学学报, 1998, **17**(2): 143 – 149. (CHENG Chang-bing, CHEN Qiong, LIU Shao-jun, et al. Microscopic study on cementation strength in soils[J]. Journal of Huazhong Agricultural University, 1998, **17**(2): 143 – 149. (in Chinese))
- [6] 王清, 陈剑平, 蒋惠忠. 先期固结压力理论的新认识[J]. 长春地质学院学报, 1996, **26**(1): 59 – 63. (WANG Qing, CHEN Jian-ping, JIANG Hui-zhong. The new knowledge on theory of preconsolidation pressure[J]. Journal of Changchun University of Earth Sciences, 1996, **26**(1): 59 – 63. (in Chinese))
- [7] OHTSUBO M, EGASHIRA K, KASHIMA K. Depositional and post-depositional geochemistry, and its correlation with the geotechnical properties of marine clays in Ariake Bay, Japan[J]. Géotechnique, 1995, **45**(3): 509 – 523.
- [8] 程昌炳, 陈琼, 周良忠. 由²⁷Al核磁共振谱图看高岭石与针铁矿的胶结本质[J]. 波谱学杂志, 1995, **12**(6): 593 – 598. (CHENG Chang-bing, CHEN Qiong, ZHOU Liang-zhong. The nature of cementing of kaolinite with goethite from ²⁷Al NMR spectra[J]. Chinese Journal of Magnetic Resonance, 1995, **12**(6): 593 – 598. (in Chinese))
- [9] 熊毅. 土壤胶体: II 土壤胶体研究法[M]. 北京: 科学出版社, 1983. (XIONG Yi. Soil colloids: II The investigation method on soil colloids[M]. Beijing: Science Press, 1983. (in Chinese))
- [10] 谭文峰, 周素珍, 刘凡, 等. 土壤中铁铝氧化物与黏土矿物交互作用的研究进展[J]. 土壤, 2007, **39**(5): 726 – 730. (TAN Wen-feng, ZHOU Su-zhen, LIU Fan, et al. Advancement in the study on interactions between Iron-aluminum (hydro-) oxides and clay minerals in soil[J]. Soils, 2007, **39**(5): 726 – 730. (in Chinese))
- [11] ASTM International. ASTM D5084 Standard test methods for measurement of hydraulic conductivity of saturated porous materials using a flexible wall permeameter[S]. ASTM: West Conshohocken, 2004.
- [12] ASTM International. ASTM D5887 standard test method for measurement of index flux through saturated geosynthetic clay liner specimens using a flexible wall permeameter[S]. ASTM: West Conshohocken, 2009.
- [13] SL237—1999 土工试验规程[S]. 北京: 中国水利水电出版社, 1999. (SL237—1999 Standard for soil test method[S]. Beijing: China Water Power Press, 1999. (in Chinese))
- [14] MITCHELL J K, SOGA K. Fundamentals of soil behavior[M]. New Jersey: John Wiley and Sons, 2005.